




CROSS-LINKABLE AQUEOUS PIGMENT DISPERSION

Patent number: JP5302037
Publication date: 1993-11-16
Inventor: KATO YOSHINORI; others: 03
Applicant: MITSUBISHI YUKA BADISCHE CO LTD
Classification:
- international: C08L101/00; C08K3/00; C08K5/00;
C09C3/10; C09D5/00; C09D5/02;
C09D17/00
- european:
Application number: JP19920129861 19920424
Priority number(s):

Also published as:

 EP0567128 (A1)
 US5348997 (A1)
 EP0567128 (B1)

31353 U.S.P.T.O.
10/766940**Abstract of JP5302037**

PURPOSE: To obtain the title dispersion which can give a cured film excellent in gloss, water resistance, alkali resistance and weather resistance with a good balance there among.

CONSTITUTION: The title dispersion comprises an aqueous resin dispersion, a pigment, a carbonylated copolymer resin containing an aldo or keto group and a hydrazine derivative containing at least two hydrazino groups in the molecule. The content of the copolymer resin is 0.1-10wt.% based on the pigment, and the degree of solubilization of the copolymer resin is at least 90wt.%. The copolymer resin comprises 1-30wt.% carbonylated unsaturated monomer containing an aldo or keto group, 10-65wt.% ethylenically unsaturated carboxylic acid and 5-89wt.% at least one unsaturated monomer selected from among an alkyl (meth)acrylate, styrene, acrylonitrile, vinyl acetate, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-302037

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L S Y	7242-4 J		
C 0 8 K 3/00	K A A	7242-4 J		
5/00	K A J	7242-4 J		
C 0 9 C 3/10	P B X	6904-4 J		
C 0 9 D 5/00	P P T	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-129861	(71)出願人	591039148 三菱油化パーディッシュ株式会社 三重県四日市市川尻町1000番地
(22)出願日	平成4年(1992)4月24日	(72)発明者	加藤 義則 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化 パーディッシュ株式会社内
		(72)発明者	林 隆太郎 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化 パーディッシュ株式会社内
		(72)発明者	塚本 健夫 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化 パーディッシュ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中谷 守也
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 架橋性水性顔料分散液

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (A) 樹脂水性分散液、(B) 顔料、(C) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂(以下、樹脂という)、及び(D) 分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基を含有するヒドラジン誘導体を含有してなり、(C) 樹脂含有量が(B) 顔料に対して0.1~10重量%であり、(C) 樹脂の可溶化率が90重量%以上の架橋性水性顔料分散液である。

(C) 樹脂は、アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体1~30重量%と、エチレン性不飽和カルボン酸10~65重量%と、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の1種以上の不飽和単量体5~89重量%とからなる共重合体樹脂等である。

【効果】 光沢性、耐水性、耐アルカリ性及び耐候性のバランスよく優れた固化皮膜を与えることができ、水性塗料、シーリング剤、接着剤、紙加工剤等の分野で有利に使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 樹脂水性分散液、(B) 顔料、

(C) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂、及び(D) 分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基($-NHNH_2$)を有するヒドラジン誘導体を含有してなり、前記の(C) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂が、

(イ) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体1~30重量%と、(ロ) エチレン性不飽和カルボン酸10~65重量%と、(ハ) アクリル酸若しくはメタクリル酸の炭素数1~10のアルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体5~89重量%と、(ニ) 前記の(イ)~

(ハ) の各不飽和単量体以外の他の不飽和単量体0~50重量%との単量体混合物の共重合によって得られた共重合体樹脂であり、前記の(C) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂の含有量が前記の(B) 顔料に対して0.1~10重量%であり、かつ前記の(C) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂が、アルカリ及び/又は有機溶剤の添加によって可溶化率が90重量%以上になるように可溶化処理されていることを特徴とする架橋性水性顔料分散液。

【請求項2】 (A) 樹脂水性分散液が、①アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体0.3~20重量%と、②エチレン性不飽和カルボン酸0~10重量%と、③アクリル酸若しくはメタクリル酸の炭素数1~10のアルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、飽和カルボン酸ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体55~99.7重量%と、④前記の①~③の不飽和単量体以外の他の不飽和単量体0~15重量%との単量体混合物の乳化重合によって得られた共重合体樹脂の水性分散液である請求項1に記載の架橋性水性顔料分散液。

【請求項3】 顔料濃度が1~97重量%である請求項1又は請求項2に記載の架橋性水性顔料分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は架橋性水性顔料分散液に関する。本発明の架橋性水性顔料分散液は、優れた耐水性、耐候性を有する各種の水性塗料、シーリング剤、接着剤、粘着剤及び紙加工剤等として、又はそれらの製造用の架橋性水性顔料分散液として有利である。

【0002】

【従来の技術】 水性樹脂塗料等の各種の水性樹脂組成物

に顔料を配合する際には、通常、顔料の分散剤が使用される。一般に使用される顔料分散剤としては、たとえばトリポリリン酸ナトリウム、テトラリン酸ナトリウム及びヘキサメタリン酸ナトリウムなどのポリリン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、低分子量ポリアクリル酸アンモニウム及び低分子量スチレン・マレイン酸アンモニウム共重合体などの高分子電解質物等が使用される。

【0003】これらの顔料分散剤は、顔料の解こう、分散を助け、製造時の顔料ペースト粘度を下げるとともに、顔料の凝集を防止するのに必要な添加剤である。しかし、顔料に必要な分散性を得るために充分な量の分散剤を添加すると、顔料分散液の乾燥塗膜等は耐水性や耐候性が低下してくる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、顔料の分散性が良好で、しかも耐水性及び平滑性(光沢性)に優れた乾燥皮膜を与えることのできる架橋性水性顔料分散液を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の架橋性水性顔料分散液は、(A) 樹脂水性分散液、(B) 顔料、(C) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂、及び(D) 分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基($-NHNH_2$)を有するヒドラジン誘導体を含有してなり、前記の(C) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂が、(イ) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体1~30重量%と、(ロ) エチレン性不飽和カルボン酸10~65重量%と、(ハ) アクリル酸若しくはメタクリル酸の炭素数1~10のアルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体5~89重量%と、(ニ) 前記の(イ)~(ハ) の各不飽和単量体以外の他の不飽和単量体0~50重量%との単量体混合物の共重合によって得られた共重合体樹脂であり、前記の(C) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂の含有量が前記の(B) 顔料に対して0.1~10重量%であり、かつ前記の(C) アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂が、アルカリ及び/又は有機溶剤の添加によって可溶化率が90重量%以上になるように可溶化処理されていることを特徴とする分散液である。

【0006】本明細書に記載する「アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂」とは、アルド基若しくはケト基を含有し、したがってそのアルド基若しくはケト基にもとづくカルボニル基を含有する共重合体樹脂をいうのであり、同様に本明細書に記載す

る「アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体」とは、アルド基若しくはケト基を含有し、したがってそのアルド基若しくはケト基にもとづくカルボニル基を含有する不飽和単量体をいうのである。

【0007】本発明で用いられる(A)樹脂水性分散液としては、種々の合成樹脂の水性分散液を用いることができるが、乳化重合によって得られる共重合体樹脂エマルジョンが好ましい。

【0008】特に好ましいその樹脂水性分散液は、①アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体0.3～20重量%と、②エチレン性不飽和カルボン酸0～10重量%と、③アクリル酸若しくはメタクリル酸の炭素数1～10のアルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、飽和カルボン酸ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体5～99.7重量%と、④前記の①～③の不飽和単量体以外の他の不飽和単量体0～15重量%との単量体混合物の乳化重合によって得られた共重合体樹脂の水性分散液である。

【0009】上記の乳化重合によって得られた特定の共重合体を、(A)樹脂水性分散液として用いると、

(A)樹脂水性分散液の共重合体樹脂相互間、(A)樹脂水性分散液の共重合体と(C)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂間において、ヒドラジン誘導体を媒介とする架橋反応が生成するので、水性顔料分散液の固化皮膜等の耐水性が著しく向上する。この種の共重合体樹脂水性分散液は、たとえば特公昭58-20991号、同61-6861号、特開昭57-3850号及び同58-96643号の各公報に記載されていて公知である。

【0010】本発明における(A)樹脂水性分散液のうちの乳化重合によって得られるものではないものの例としては、たとえばポリウレタン樹脂エマルジョン、アルキッド樹脂エマルジョン、及びビスフェノール型エポキシ樹脂エマルジョンがあげられる。

【0011】本発明における(B)顔料は、有機系顔料及び無機系顔料のいずれであってもよく、またその両顔料を併用することもできるし、体質顔料や着色顔料のいずれをも使用できるし、さらにその両者を併用することもできる。その顔料の具体例としては、炭酸カルシウム、クレー、タルク、マイカ粉、バライト、微粉末シリカ、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウムなどの無機系体質顔料；酸化チタン、酸化亜鉛、リトポン、カーボンブラック、黒色酸化鉄、黄土、黄色酸化鉄、チタン黄、ベンガラ、酸化鉄粉、群青、酸化クロムなどの無機系着色顔料；ハンザイエロー、パーマネントイエロー、パーマネントレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニング

リーンなどの有機系着色顔料等があげられる。

【0012】これらの顔料は、(A)樹脂水性分散液に直接に添加することができるが、顔料ペーストにして添加するのが一般的である。その顔料ペーストの調製においては、分散液として後述する(C)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂の水性液を使用することができるし、他の顔料分散剤や増粘剤等を使用することができる。

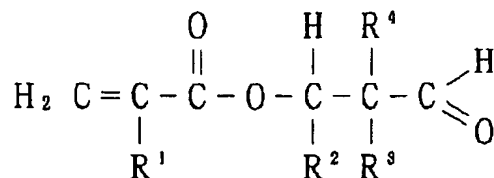
【0013】本発明の顔料水性分散液には、(C)アルド基若しくはケト基含有共重合体樹脂を含有せしめるが、特にその(C)共重合体樹脂として(イ)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体1～30重量%と、(ロ)エチレン性不飽和カルボン酸10～65重量%と、(ハ)アクリル酸若しくはメタクリル酸の炭素数1～10のアルキルエステル、ビニル芳香族化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ブタジエン及びエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体5～89重量%と、(ニ)前記の(イ)～(ハ)の各不飽和単量体以外の他の不飽和単量体0～50重量%との単量体混合物の共重合によって得られた共重合体樹脂を選定して使用するものである。

【0014】本発明において使用される(C)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂を、前記の(イ)～(ニ)の不飽和単量体混合物の共重合による製造方法について以下において詳述するが、同時に、前記の①～④の単量体の乳化重合によって本発明で使用する(A)樹脂水性分散液を製造する場合のことについても多少の言及をする。

【0015】前記の(C)カルボニル基含有共重合体樹脂製造用の前記の(イ)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体としては、たとえばアクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、4～7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン(たとえばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトンなど)、一般式

【0016】

【化1】



【0017】(式中、R¹はH又はCH₃、R²はH又は炭素数1～3個のアルキル基、R³は炭素数1～3個のアルキル基、R⁴は炭素数1～4個のアルキル基を示す。)で表わされるアクリル(又はメタクリル)オキシアルキルプロペナール、ジアセトンアクリレート、アセトニルアクリレート、ジアセトンメタクリレート、2-

ヒドロキシプロピルアクリレートアセチルアセテート、ブタンジオール-1, 4-アクリレートアセチルアセテート等があげられる。特に好ましいその(イ)単量体はジアセトンアクリルアミド、アクロレイン及びビニルメチルケトンである。これらの単量体は2種以上を併用してもよい。

【0018】(イ)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体の量は、共重合させる

(イ)～(ニ)の不飽和単量体混合物の全量中1～30重量%、好ましくは5～15重量%である。(イ)不飽和単量体の使用量が少なすぎると、生成共重合体樹脂中のアルド基若しくはケト基の含有量が少なくなり、

(D)ヒドラジン誘導体による架橋構造密度が低下し、水性顔料分散液の固化皮膜等の耐水性が低下してくる。また、(イ)不飽和単量体の使用量が多くなりすぎると、生成共重合体樹脂が、(ロ)不飽和単量体の含有量の少ないものとなり、アルカリ添加によっても可溶化が不充分となるし、顔料との親和性も低下し、顔料の分散性が悪くなる。

【0019】なお、本発明における(A)樹脂水性分散液を製造するための前記の①アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有不飽和単量体としても、前記した(イ)単量体用のものと同様の単量体を使用される。

【0020】また、(C)カルボニル基含有共重合体樹脂製造用の前記の(ロ)エチレン性不飽和カルボン酸は、モノカルボン酸であっても、多カルボン酸であってもよいが、好ましくは3～5個の炭素原子を有するモノオレフィン性不飽和カルボン酸である。特に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸が好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸の量は、(イ)～(ニ)の全単量体混合物中10～65重量%、好ましくは20～50重量%である。同単量体の量が少なすぎると、製品の水性顔料分散液は顔料の分散性及び貯蔵安定性が悪くなる。また、同単量体の量が多くなりすぎると、相対的に単量体(イ)の量が少なくなり、製品の水性顔料分散液の固化皮膜等の耐水性が低下してくるし、顔料との親和性も悪くなる。

【0021】なお、本発明における(A)樹脂水性分散液を製造するための前記の②エチレン性不飽和カルボン酸としても、前記した(ロ)不飽和単量体用のものと同様の単量体を使用される。

【0022】また、前記の(ハ)不飽和単量体としては、前記した種々の単量体から選定されるものが使用されるが、その使用量は、(イ)～(ニ)の全単量体混合物中5～89重量%、好ましくは30～70重量%である。その量が少なすぎると、水性顔料分散液の固化皮膜等の耐水性が低下してくる。その理由は、必ずしも明確でないが、多分、生成共重合体樹脂が(A)樹脂水性分散液の樹脂や顔料との親和性が悪くなるためではない

か、と推測される。また、その量が多すぎると、相対的に生成共重合体樹脂中の(イ)単量体や(ロ)単量体の含有量が低下するため、水性顔料分散液の固化皮膜の耐水性が低下したり、顔料の分散性が悪くなる。

【0023】さらに、前記の(ニ)不飽和単量体としては、前記の(イ)～(ハ)の各不飽和単量体以外の単量体を使用されるが、この(ニ)不飽和単量体の使用量は、(イ)～(ニ)の全単量体混合物中0～50重量%の範囲であり、この(ニ)不飽和単量体は必須成分ではない。その(ニ)不飽和単量体の具体例としては、たとえばモノオレフィン性不飽和カルボン酸アミド(たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、イタコン酸アミドなど)、モノオレフィン性不飽和カルボン酸アミドのN-アルキル及び/又はN-アルキロール誘導体(たとえばN-メチルアクリルアミド、N-イソブチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド)、モノオレフィン性不飽和スルホン酸(たとえばビニルスルホン酸、メチルアクリルアミドプロパンスルホン酸など)等があげられる。これらの(ニ)不飽和単量体は2種以上を併用して共重合させることができる。

【0024】なお、本発明における(A)樹脂水性分散液を製造するための前記した④不飽和単量体としても、前記した(ニ)不飽和単量体と同様の単量体が適宜に使用できる。

【0025】本発明で使用する前記した両カルボニル基含有共重合体樹脂を製造するための重合、すなわち

(C)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂を得るための前記の(イ)～(ニ)の不飽和単量体混合物の重合、或いは(A)樹脂水性分散液として好ましいものを得るための前記した①～④の不飽和単量体混合物の重合は、前者の場合には通常、溶液重合又は乳化重合により行なわせるし、後者の場合には乳化重合により行なわせる。

【0026】溶液重合に用いられる溶媒は、特に限定されないが、生成共重合体樹脂及び顔料分散液の媒体である水との混合性の点から水溶性若しくは親水性の溶剤が好ましい。その具体例としては、1～4個の炭素原子を有するモノアルコール類、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール及びt-ブチルアルコール；エチレングリコール及びその誘導体、たとえばエチレングリコールモノメチルエーテル、同モノエチルエーテル、同モノプロピルエーテル、同モノブチルエーテル；ジエチレングリコール及びその誘導体、たとえばジエチレングリコールモノメチルエーテル、同モノエチルエーテル、同モノプロピルエーテル、同モノブチルエーテル；その他1, 4-ジオキサン及び水などがあげられる。これらの溶剤は1種類を用いてもよいし、2種以上を適宜に併用してもよい。その溶剤は、一般には沸

点200℃以下のものが重合後の留去、或いは乾燥スピードの点で好ましい。

【0027】溶液重合用の重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリルなどのアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキサイドなどの有機過酸化化合物系開始剤；アゾ系化合物；その他過酸化水素、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化化合物系開始剤等が使用できる。これらの開始剤は溶媒への溶解度等に応じて適宜に1種類を単独で使用してもよいし、2種以上を適宜に併用することもできる。また、これらの開始剤に、ロンガリット、L-アスコルビン酸、有機アミンなどの還元剤を併用してレドックス開始剤として用いてもよい。

【0028】また、乳化重合によっても、(C)カルボニル基含有共重合体樹脂を製造することができるが、その乳化重合には乳化剤を使用して水溶性の重合開始剤により重合を行なわせる方法や、ソープフリー重合により重合を行なわせる方法等が用いられる。その乳化剤としては、各種のアニオン性、カチオン性及びノニオン性の乳化剤、さらには高分子乳化剤があげられる。特に好ましい乳化剤は、本発明者ら（一部）の発明に係る特許出願の公開公報である特開昭64-48801号公報に記載されているカルボニル基含有高分子乳化剤である。

【0029】乳化重合において用いる重合開始剤は、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素などの無機過酸化化合物が好ましい。これらの無機過酸化化合物には、前記したような還元剤を併用してレドックス開始剤として用いてもよい。

【0030】乳化重合における単量体の供給方法は、種々の方法を用いることができる。たとえば一括仕込法、モノマー添加法、エマルジョン添加法等の種々の方法を用いることができる。また、添加する単量体の組成を逐次に変化させるシード重合法、又はパワーフィード重合法

等も用いることができ、このような方法を用いると、生成共重合体樹脂粒子の中心部と外部との共重合組成を変化させて、可溶化の程度を調節することができる。

【0031】また、乳化重合の際には、連鎖移動剤を用いるのが好ましい。これは、一般に乳化重合によって得られる共重合体樹脂は高分子量のものであるために、アルカリ及び／又は有機溶剤の添加によって水可溶化させる際に、十分な可溶化をさせにくい、連鎖移動剤を用いると、生成共重合体樹脂の分子量を低下させることができ、前記の可溶化が容易となる、からである。その連鎖移動剤としては、たとえば各種のメルカプタン類、 α -メチルスチレン、ハロゲン化アルキル、アルコール類などがあげられる。その使用量は、全単量体に対して0.03～5重量%である。

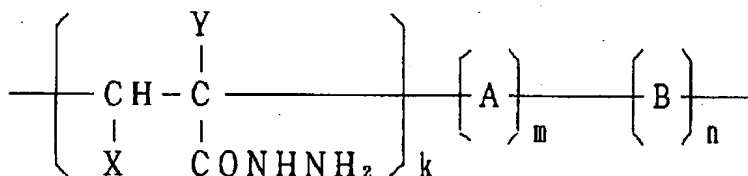
【0032】なお、本発明における(A)樹脂水性分散液を製造するための前記した①～④の単量体混合物の乳化重合においても、前記したと同様又は類似の重合条件が適宜に用いられる。

【0033】次に、本発明で用いられる(D)分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基を有するヒドラジンとしては、たとえば2～10個、特に4～6個の炭素原子を有するジカルボン酸ジヒドラジド（たとえばシュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド）、2～4個の炭素原子を有する脂肪族水溶性ジヒドラジン（たとえばエチレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 3-ジヒドラジン、ブチレン-1, 4-ジヒドラジンなど）があげられる。

【0034】また、一般式

【0035】

【化2】



【0036】〔式中、Xは水素原子又はカルボキシル基であり、Yは水素原子又はメチル基であり、Aはアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又は無水マレイン酸の各単位であり、Bはアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル又は無水マレイン酸と共重合可能な単量体の単位である。また、k、m及びnは下記の各式

$$2 \text{ モル} \% \leq k \leq 100 \text{ モル} \%$$

$$0 \text{ モル} \% \leq (m+n) \leq 98 \text{ モル} \%$$

$$(k+m+n) = 100 \text{ モル} \%$$

を満足する数を示す。〕で表わされるポリマーも、そのヒドラジン誘導体として使用できる。かかるポリマーは、たとえば特開昭55-6535号公報に詳述されている。

【0037】本発明の架橋性水性顔料分散液は、以上詳述した(A)成分～(D)成分の各成分を含有してなるものであるが、特に(C)アルド基若しくはケト基にもとづくカルボニル基含有共重合体の含有量は、(B)顔料に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%の範囲にする必要がある。(C)成分の割合が前記の割合よりも少ないと、顔料の分散性が不十分とな

り、顔料分散液製造時の顔料ペーストの粘度が高くなりすぎたり、貯蔵安定性が悪くなったり、塗膜化後の光沢が悪くなったりする。また、(C)成分の割合が前記の割合よりも多いと、一般に耐水性が低下する。また、本発明の水性顔料分散液の顔料濃度（以下、PWCと略記する）は1～97重量%の範囲である。本明細書に記載の顔料濃度は、分散液中の全固形分重量に対する顔料の総重量%をいうのである。

【0038】また、本発明の水性顔料分散液における

(D)分子中に少なくとも2個のヒドラジノ基（ $-NH-NH_2$ ）を含有するヒドラジン誘導体の含有割合は、

(A)樹脂水性分散液の樹脂及び(C)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂中に含有されているアルド基若しくはケト基にもとづく全カルボニル基（ $>C=O$ ）と(D)ヒドラジン誘導体のヒドラジノ基とのモル比、すなわち（ $>C=O$ ）／（ $-NH-NH_2$ ）のモル比が0.2～5.0になる割合である。同モル比が上記の範囲より大きくなるように比較的少量のヒドラジン誘導体しか配合しない場合には、ポリマー間の架橋が不充分となり水性顔料分散液の固化皮膜等の耐水性、及び耐油性が低下してくる。また、同モル比が上記の範囲よりも小となるように比較的に多量のヒドラジン誘導体を配合しても、それにより耐水性や耐油性の向上が得られないばかりでなく、かえって皮膜が不透明でもろいものとなる。

【0039】本発明の架橋性水性顔料分散液は、上記のようにして(A)成分～(D)成分の各成分を所望の割合で配合されたものであって、かつその(C)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂がアルカリ及び／又は有機溶剤の添加によって可溶化率が90重量%以上になるように可溶化処理されているものである。その可溶化処理（すなわちアルカリ及び／又は有機溶剤の添加）は、前記の(C)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂を製造するための共重合開始前であってもよいし、その共重合時であってもよいし、その共重合終了後の(C)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂に(A)樹脂水性分散液及び／又は(D)ヒドラジン誘導体を混合する前であってもよいし、それらの混合と同時にであってもよいし、さらにはそれらの混合後であってもよい。そして、そのいずれの場合であっても、本明細書に記載した(C)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂の「可溶化率」とは、下記の方法で測定した可溶化率をいう。

【0040】すなわち、上記のいずれの場合であっても、(A)樹脂水性分散液、(B)顔料及び(D)ヒドラジン誘導体を全く混合せずに、そのほかは実際に行なう水性顔料分散液の調製処理と全く同一の条件で処理をして(A)成分及び(B)成分及び(D)成分を全く含まない樹脂組成物を調製し、得られた樹脂組成物を不揮

発分が15重量%になるように水で希釈した後に、その希釈液を遠心加速度 $1.8 \times 10^5 \text{ g}$ で60分間遠心処理し、得られた上澄液中の不揮発分量を測定してw重量部とし、また遠心分離に使用した前記の希釈液中の不揮発分量を測定してW重量部としたときの下記式で表わされる可溶化率をいう。

$$\text{可溶化率} = w/W \times 100 \text{ (重量\%)}$$

【0041】したがって、たとえば(C)アルド基若しくはケト基を含有するカルボニル基含有共重合体樹脂を製造するための重合前、又は重合中の重合系にアルカリ及び／又は有機溶剤を添加して乳化共重合を行なわせたような場合であって、その共重合によって得られた生成共重合体樹脂を含有する重合生成物が、そのままで既に可溶化率が90重量%以上になっているときには、その重合生成物に、(A)樹脂水性分散液及び(D)ヒドラジン誘導体を混合するだけで（換言すれば、改めて可溶化処理のためのアルカリ及び／又は有機溶剤の添加を行なわなくても）、本発明の水性顔料分散液を得ることができる。

【0042】その可溶化処理に使用されるアルカリとしては、無機の水溶性アルカリ、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど；又は水に溶解してアルカリ性を示す無機塩類、たとえば炭酸水素ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムなど；その他アンモニア水や有機アミンなどがあげられる。アルカリの添加は、前述のとおり、必ずしも共重合体の形成後である必要がなく、場合によっては(C)カルボニル基含有共重合体樹脂を形成せしめるための共重合前の(ロ)エチレン性不飽和カルボン酸にアルカリを添加して中和させてから、共重合を行なわせてもよい。また、溶液重合した場合のアルカリの添加は、共重合に使用した溶剤の存在下であってもよいし、溶剤を留去した後の共重合体樹脂にアルカリを水溶液にして加えて部分的に又は完全に水可溶化させてもよい。使用されるアルカリの量は、共重合体樹脂中のカルボキシル基を完全に中和する量であってもよいし、部分的に中和する量であってもよい。

【0043】可溶化処理に使用される有機溶剤は、アルカリ添加のみでは充分に水可溶化できない場合に補助的に添加してもよいし、有機溶剤のみの添加で可溶化させてもよい。また、(C)カルボニル基含有共重合体樹脂を溶液重合により製造する場合であって、その重合溶媒として用いた有機溶剤がそのまま可溶化のための有機溶剤としての役目を果たすことができるときには、特に改めて有機溶剤の添加を必要としない場合もあるし、さらに場合によっては、重合溶媒として用いた有機溶剤とは別種の有機溶剤を添加することもできる。使用される有機溶剤としては、溶液重合に用いられる溶媒として前記したのと同じものがあげられる。特に好ましい有機溶剤は、テキサノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル及びそれ

らのアセテート、ベンジルアルコール、ブチルカルビトールアセテート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールなどがあげられる。

【0044】本発明の架橋性水性顔料分散液は、顔料の分散性が良好で、耐水性及び平滑性に優れた乾燥皮膜を与えることができるから、水性塗料、シーリング剤、接着剤、粘着剤、紙加工剤、又はそれらの製造用原料として使用することができる。そして、その用途等に応じて、架橋反応を調節するためにアセトン、メチルエチルケトン、グリオキサールなどの低沸点のケトン類やアルデヒド類を適宜に添加することもできる。

【0045】

イソプロパノール	100部
アクリル酸メチル	45部
アクリル酸ブチル	10部
アクリル酸	35部
ジアセトンアクリルアミド	10部
アゾビスイソブチロニトリル	4部

【0048】反応終了後、反応生成物に10%水酸化ナトリウム水溶液198部、水350部を加えてからイソプロパノールと水の混合物500部を減圧下で留去して、カルボニル基含有共重合体樹脂水溶液350部を得た。この共重合体樹脂水溶液は不揮発分32%、PH8.5の透明な溶液であった。表1にこの共重合に用い

p-ニルフェノールのエチレンオキサイド20モル付加物の硫酸半エステルのナトリウム塩（以下、これを「アニオン性乳化剤A」という。）の35%水溶液	3部
p-ニルフェノールのエチレンオキサイド25モル付加物（以下、これを「非イオン性乳化剤B」という。）の20%水溶液	5部
水	50部

【0050】別に、供給物I及び供給物IIとして、そ

供給物I:

アクリル酸エチル	65部
スチレン	5部
メタクリル酸	20部
アクロレイン	5部
アクリルアミド	5部
メルカプトプロピオン酸	0.2部
アニオン性乳化剤Aの35%水溶液	5部
非イオン性乳化剤Bの20%水溶液	5部
水	50部

供給物II:

過硫酸カリウム	0.5部
水	16部

【0051】前記の乳化剤水溶液を装入した反応容器内を窒素ガス置換したのち、上記の供給物Iの10%を加えた。次いで反応器内を90℃に加熱しながら、供給物IIの10%を反応器内に供給したのち、さらに残りの供給物Iと供給物IIとを一緒に並行に3~3.5時間

【実施例】以下に、共重合体樹脂合成例、樹脂水性分散液調製例、実施例及び比較例をあげて詳述する。これらの例において記載の「部」は重量部を、また「%」は重量%をそれぞれ意味する。

【0046】共重合体樹脂合成例1

温度調節器、いかり型攪拌器、還流冷却器、供給容器、温度計及び窒素導入管を備えた反応器内を窒素ガス置換したのち、イソプロパノール100部を供給し、80℃に昇温してから、下記の混合物を供給容器を用いて2時間かけて徐々に添加して反応させ、添加終了後さらに2時間80℃に保持して反応を行なわせた。

【0047】

た単量体の組成、及び生成樹脂水溶液の不揮発分量を記載した。

【0049】共重合体樹脂合成例2

合成例1で用いたのと同様の反応器内に下記の組成の乳化剤水溶液を装入した。

れぞれ下記の混合物を用意した。

かけて徐々に反応器に供給し、反応させ、その供給終了後、さらに1.5時間90℃に保持して乳化重合させた。

【0052】次いで、反応生成物に冷却後、10%水酸化ナトリウム水溶液を加えてPH8.5にした。さら

に、これに水を加えて、固形分が20%になるように希釈して、ほぼ透明なカルボニル基含有共重合体樹脂液を得た。

【0053】共重合体樹脂合成例3～6

共重合に用いた単量体組成を表1に示すように変更し、

そのほかは合成例1の方法に準じて乳化重合させ、共重合体樹脂液を得た。それらの各共重合体樹脂液の不揮発分は表1に示すとおりであった。

【0054】

【表1】

表 1	例	共 重 合 体 樹 脂 合 成 例					
		1	2	3	4	5	6
使用単量体組成 (部)	アクリル酸メチル	45	—	—	60	65	—
	アクリル酸エチル	—	65	—	—	—	4
	アクリル酸ブチル	10	—	—	—	20	—
	メタクリル酸メチル	—	—	18	—	—	—
	スチレン	—	5	—	—	—	—
	アクロレイン	—	5	—	—	—	—
	ジアセトンアクリルアミド	10	—	17	—	10	5
	アクリル酸	35	20	25	40	5	91
使用メルカプトプロピオン酸 (部)	メタクリル酸	—	—	40	—	—	—
	アクリルアミド	—	5	—	—	—	—
	使用メルカプトプロピオン酸 (部)	—	0.2	—	—	—	—
	生成共重合体樹脂液の不揮発分 (%)	32	20	32	32	32	32
本発明の(C)共重合体樹脂への該当の否		該当	該当	該当	否	否	否

【0055】樹脂水性分散液調製例1

温度調節器、いかり型攪拌器、還流冷却器、供給容器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器内に下記の乳化

剤水溶液を装入した。

【0056】

乳化剤水溶液：

水	200部
アニオン性乳化剤Aの35%水溶液	5部
非イオン性乳化剤Bの20%水溶液	20部

【0057】別に、供給物I及び供給物IIとして、それぞれ下記のものを用意した。

供給物I：

水	200部
アニオン性乳化剤Aの35%水溶液	25部

アクリル酸	5部
ジアセトンアクリルアミド	14部
アクリル酸ブチル	205部
スチレン	242部
供給物I I :	
過硫酸カリウム	2.5部
水	85部

【0058】前記の乳化剤水溶液を装入した反応容器内を窒素ガスで置換したのち、供給物Iの10%を加えて90℃に加熱した。次いで、その反応容器内を90℃に保持しながら供給物I及びI Iの残りを1.5時間かけて一様に並行して徐々に供給して乳化重合させた。重合反応後、アンモニア水(28%)を加えてPH8に調節し共重合体樹脂水性分散液を得た。この共重合体樹脂の最低造膜温度は25℃であった。表2に、その単量体組成

表 2

例		樹脂水性分散液調製例		
		1	2	3
使用単量体組成 (部)	アクリル酸ブチル	205	190	—
	アクリル酸2-エチルヘキシル	—	—	221
	メタクリル酸メチル	—	—	240
	スチレン	242	229	—
	ジアセトンアクリルアミド	14	40	—
	アクリル酸	5	7	5
生成樹脂分散液の不揮発分(%)		48	48	48

【0061】実施例1

共重合体樹脂合成例1で得られた共重合体樹脂水溶液3.1部、水50部、アンモニア水(濃度28%)0.2部、消泡剤(サンノプロ株式会社商品名 SNデフォーマー315)2部、ヒドロキシエチルセルロース水溶液(濃度2%)10部、酸化チタン100部及び沈降性炭酸バリウム100部をディスパーで混合して顔料ペーストを調製した。

成と生成樹脂液の不揮発分濃度を摘記した。

【0059】樹脂水性分散液調製例2及び3

供給物Iの単量体組成を表2に示すように変更し、そのほかは樹脂水性分散液調製例1と同様にして乳化重合させ、同様の後処理をして共重合体樹脂水性分散液を得た。表2に生成樹脂液の不揮発分濃度を記載した。

【0060】

【表2】

ストを調製した。

【0062】この顔料ペーストに、樹脂水性分散液調製例1で得られた樹脂水性分散液210部、アジピン酸ジヒドラジドの20%水溶液5部、テキサノール7.5部とベンジルアルコール7.5部を混合して塗料を調製した。この塗料の顔料重量濃度(PWC)は66%であった。なお、PWCは下記式により算出する。

顔料総重量

$$PWC(\%) = \frac{\text{顔料総重量}}{\text{塗料中の全固形分重量}} \times 100$$

塗料中の全固形分重量

【0063】得られた塗料について、下記の方法で各試験を行ない評価した結果は表6に示すとおりであった。

【0064】① 貯蔵安定性

塗料を50℃で保存し、1週間経過後の粘度(KU値)を測定して、粘度変化状態を調べた。

【0065】② 塗膜光沢

塗料をガラス板に湿潤厚さ150μmに塗布し、65%RHで48時間乾燥後、60°鏡面光沢(%)を測定し

た。

【0066】③ 塗膜の耐水性

塗料をフレキシブル板(150×70mm)に刷毛で2回塗りした後、20℃、65%RHの空气中で7日間乾燥して試験片とした。この試験片を20℃の水に7日間浸漬した後の60°鏡面光沢(%)を測定した。また、同様の水浸漬後の塗膜のプリスターの発生状態を目視により、また塗膜の軟化状態を指触により調べ、それぞれ

下記の基準で評価した。

ブリスターの発生状態

○・・・ブリスターの発生が全く認められない。

また、ブリスターが発生した場合は、日本塗料検査協会の基準により判定した（後記の表9参照）。

軟化状態

水又はアルカリ水溶液から取出した直後に、塗膜をツメで引きかいて、ハガレなどを観察し、下記の基準で判定した。

○・・・基材界面からのハガレ、及び塗膜中間層での凝集破壊が認められない。

△・・・前記のハガレ又は凝集破壊が若干認められる。

×・・・前記のハガレ又は凝集破壊が起きている。

【0067】④ 塗膜の耐アルカリ性

水の代りに、飽和石灰水溶液を用い、そのほかは③塗膜の耐水性と同様の浸漬処理をし、同様の各試験をし、同様の基準で評価した。

【0068】⑤ 塗膜の耐候性

③塗膜の耐水性試験の場合と同様にして作成した試験片を、3か月間屋外に放置したものについて、光沢保持率

を測定した。

【0069】実施例1の塗料の組成等を表3に、またその塗料の上記の各試験結果を表6にまとめて記載した。

【0070】実施例2～5

比較例1～6

塗料組成を表3～表5にそれぞれ示すように変更し、そのほかは実施例1に準じて塗料を調製した。

【0071】実施例6

共重合体樹脂合成例2で得られた共重合体樹脂水溶液1部、水21部、アンモニア水（濃度28%）0.1部、鉄黒15部、酸化チタン4部をディスパーで混合して顔料ペーストを調製した。

【0072】この顔料ペーストに、樹脂水性分散液調製例3で得られた樹脂水性分散液400部、アジピン酸ジヒドラジドの20%水溶液11部、テキサノール14部、ベンジルアルコール14部、及び消泡剤（サンノブ株式会社商品名 SNデフォーマー315）2部を混合してPWC=9%の塗料を調製した。

【0073】

【表3】

表 3

例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
塗料組成	(I) 共重合体樹脂液 (同樹脂分部数)	合成例 1 (3.1) (1.0)	合成例 1 (9.3) (3.0)	合成例 1 (43.4) (13.9)	合成例 3 (25) (8.0)
	水	5.0	5.0	5.0	4.2
	28%アンモニア水	0.2	0.2	0.2	0.2
	20%ポリアクリル酸ソーダー 水溶液	—	—	—	—
	消泡剤 #1	2	2	2	2
	2%ヒドロキシエチルセルロース 水溶液	1.0	1.0	1.0	1.0
	(B) 〔酸化チタン	10.0	10.0	10.0	10.0
	沈降性炭酸バリウム	10.0	10.0	10.0	10.0
	(A) 樹脂水性分散液	調製例 1 (210)	(同 左)	(同 左)	調製例 2 (46)
	(D) アジピン酸ジヒドラジド 20%水溶液	5	6	1.2	5
造膜助剤 #2		1.5	1.5	1.5	4
塗料中の (I) 樹脂分/顔料比 (重量%)		0.5	1.5	7.0	4.0
(I) 樹脂分の可溶化率 (重量%)		10.0	10.0	10.0	10.0
塗料中の顔料濃度 (PWC) (重量%)		6.6	6.6	6.6	9.0

【0074】

【表4】

表 4

例		実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
塗 料 組 成	(I) 共重合体樹脂液 (部) (同樹脂分濃度)	合成例2 (5.0) (1.0)	合成例4 (3.1) (1.0)	合成例5 (18.6) (6.0)	合成例6 (3.1) (1.0)
	水 (部)	145	50	50	50
	28%アンモニア水 (部)	0.2	0.2	0.2	0.2
	20%ポリアクリル酸ソーダー 水溶液 (部)	—	—	—	—
	消泡剤 #1 (部)	2	2	2	2
	2%ヒドロキシエチルセルロース 水溶液 (部)	10	10	10	10
	(B) 酸化チタン (部)	100	100	100	100
	沈降性炭酸バリウム (部)	100	100	100	100
	(A) 樹脂水性分散液 (部)	調製例3 (972)	調製例1 (210)	(同左)	(同左)
	(D) アジピン酸ジヒドロ 20%水溶液 (部)	1.0	5	5	5
	造膜助剤 #2 (部)	69	15	15	15
塗料中の (I)樹脂分/顔料比 (重量%)		0.5	0.5	3.0	0.5
(I) 樹脂分の可溶化率 (重量%)		95	100	100	100
塗料中の顔料濃度 (PWC) (重量%)		30	66	66	66

【0075】

【表5】

表 5

例	比較例 4	実施例 6	比較例 5	比較例 6
(1) 共重合体樹脂液 (同樹脂分部数)	合成例 1 (3.1) (1.0)	合成例 2 (1.0) (0.2)	-	-
水	50	21	50	50
28%アミン水	0.2	0.1	0.2	0.2
20%ポリアクリル酸ソーダー 水溶液	-	-	15	70
消泡剤 *1	2	2	2	2
2%ヒドロキシエチルセルロース 水溶液	10	-	10	10
(B) 〔酸化チタン	100	4	100	100
沈降性炭酸バリウム	100	(鉄黒 15)	100	100
(A) 樹脂水性分散液	調製例 1 (210)	調製例 1 (400)	(同 左)	(同 左)
(D) アジピン酸ジヒドラジド 20%水溶液	-	11	-	-
造膜助剤 *2	15	28	15	15
塗料中の (I) 樹脂分/顔料比 (重量%)	1.0	1.1	-	-
(I) 樹脂分の可溶化率 (重量%)	100	95	-	-
塗料中の顔料濃度 (PWC) (重量%)	66	9	66	66

【0076】表3～表5の注：

*1・・・サンノブコ株式会社商品名 SNデフォーマー
315*2・・・テキサノール/ベンジルアルコール=1/1か
らなる混合物

【0077】以上の実施例2～6及び比較例1～6で得

られた各塗料について、実施例1の場合と同様の塗料物
性試験をした結果は、表6～表8に示すとおりであっ
た。

【0078】

【表6】

表 6

例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
塗料物性	固形分含有量 (重量%)	63	63	61	70
	粘度 (KU値)	90	85	80	100
	貯蔵安定性 (50℃×7日貯蔵後の粘度 KU値)	95	85	80	101
	塗膜光沢 (%)	40	42	45	—
塗料物性	耐水性 (水7日間浸漬後)				
	60° 鏡面光沢保持率 (%)	98	98	97	—
	ブリストア発生 #1	○	○	○	○
	軟化状態	○	○	○	○
	耐アルカリ性 (飽和石灰水7日間浸漬後)				
	60° 鏡面光沢保持率 (%)	97	97	97	—
	ブリストア発生 #1	○	○	○	○
	軟化状態	○	○	○	○
	耐候性 (3か月間屋外放置後)				
	60° 鏡面光沢保持率 (%)	95	93	93	—

【0079】

【表7】

表 7

例		実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
塗 料 物 性	固形分含有量 (重量%)	48	63	62	63
	粘 度 (KU値)	75	88	110	84
	貯蔵安定性 (50℃×7日貯蔵後の粘度 KU値)	75	94	140	84
	塗膜光沢 (%)	65	42	30	45
	耐水性 (水7日間浸漬後)				
	60° 鏡面光沢保持率 (%)	95	80	96	75
	ブリストア発生 #1	○	○	○	4M
	軟化状態	△	△	○	△
	耐アルカリ性 (飽和石灰水7日間浸漬後)				
	60° 鏡面光沢保持率 (%)	96	78	94	60
	ブリストア発生 #1	○	○	○	2M
	軟化状態	○	△	○	×
	耐候性 (3か月間屋外放置後)				
	60° 鏡面光沢保持率 (%)	97	85	90	75

【0080】

【表8】

表 8

例		比較例 4	実施例 6	比較例 5	比較例 6
塗 料 物 性	固形分含有量 (重量%)	63	44	62	60
	粘 度 (KU値)	84	60	84	78
	貯蔵安定性 (50℃×7日貯蔵後の粘度 KU値)	84	60	84	78
	塗膜光沢 (%)	42	89	39	37
	耐水性 (水7日間浸漬後)				
性	60° 鏡面光沢保持率 (%)	78	94	76	5
	ブリストア発生 #1	6M	○	○	4
	軟化状態	△	○	×	×
	耐アルカリ性 (飽和石灰水7日間浸漬後)				
	60° 鏡面光沢保持率 (%)	80	95	70	50
性	ブリストア発生 #1	4M	○	4M	2M
	軟化状態	×	○	×	×
	耐候性 (3か月間屋外放置後)				
性	60° 鏡面光沢保持率 (%)	84	96	70	63

【0081】表6～表8の注：

【0082】

*1… ブリストアの発生状態を判定する日本塗料検査協会の基準は表9に示すとおりである。

【表9】

表 9

ブリストア発生判定基準 (日本塗料検査協会)

大きさ (mm)	0.1 以下	0.2～ 0.5	0.6～ 1.0	2～3	4以上
ブリストア 発生面積 (%)					
0.5 以下	8VS	8S	8M	8L	8VL
0.6～5	6VS	6S	6M	6L	6VL
6～10	4VS	4S	4M	4L	4VL
11～30	2VS	2S	2M	2L	2VL
31 以上	0VS	0S	0M	0L	—

【0083】表6～表8から明らかなように各実施例の塗料は、比較例の塗料と較べて、塗膜の光沢性、耐水性、耐アルカリ性及び耐候性がバランスよく優れている。

【0084】

【発明の効果】本発明の架橋性水性顔料分散液は、光沢性、耐水性、耐アルカリ性及び耐候性がバランスよく優れた固化皮膜を与えることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D	5/02	P P U	6904-4 J	
	17/00	P U J	7415-4 J	

(72) 発明者 青木 正博
三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化
バーディッシュ株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)